

文章编号: 1004-1656 (2008) 02-0188-05

介孔复合材料 C_2H_5 -MCM-41 的制备及在水样痕量芘测定中的作用

刘妍, 杨富巍, 赵素瑞, 白冰峰, 王小芳

(天水师范学院生化学院, 甘肃 天水 741000)

关键词: 介孔材料; C_2H_5 -MCM-41; 固相微萃取; 高效液相色谱; 芘

中图分类号: O657.72 文献标识码: A

20 世纪 90 年代初, 美孚公司的研究者们用烷基季铵盐阳离子表面活性剂作模板剂, 在碱性条件下合成出一类具有有序排列孔道, 孔径分布窄且孔径在 1.5 - 10 nm 之间可调的介孔分子筛 M41S^[1]。由于介孔材料具有比表面积大, 热稳定性高, 并且表面有许多端羟基, 可用来固定活性基团等优点, 在石油化工和环保等方面具有广泛的潜在应用价值^[2-4]。固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME)^[5-9] 是一种集采样、萃取和富集于一体的新的样品前处理方法, 固相微萃取技术具有操作简单, 快速, 不需有机溶剂, 样品用量少, 灵敏度高的特点。芘是普遍存在于各种水体中的半挥发有机物, 具有致癌、致畸和致突变性^[10], 因而是环境水质优先监测的对象。由于芘在水中含量低, 分析前通常需要对水样进行分离、富集等预处理。

在本实验中我们采用分步合成法^[11, 12], 以 ETTS 为偶联剂, 对之进行了乙基化修饰, 并将产物无机-有机复合介孔材料 C_2H_5 -MCM-41 作为固相微萃取萃取头涂层, 与 HPLC 联用, 测定环境水样中痕量芘。对萃取条件及 HPLC 分析条件进行了优化, 建立了环境水样中痕量芘的测定方法, 将之用于雨水、渭河水等实际水样的检测, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Advance X 衍射仪; ASAP 2400 型自动比表面积和空隙率测定仪; Nicolet 205 型红外光谱仪; PERKIN-ELMER 2400 CHN 元素分析仪; 雷磁 PHS-3C 精密 pH 计; LC-6A 高效液相色谱, 带紫外-可见检测器 (日本岛津公司) 配备 N-2000 (浙江大学) 色谱工作站; CQ250 超声仪 (上海超声仪器厂)。

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 中国医药上海化学试剂公司), 正硅酸乙酯 (TEOS, 上海试剂总厂), 盐酸 (36% 甘肃长新化学试剂厂), ETTS (即乙基三乙氧基硅烷, 其分子式为 $CH_3CH_2Si(OC_2H_5)_3$, 天津市化学试剂一厂), 甲苯 (天津化学试剂二厂) 和丙酮 (天津化学试剂二厂), 芘 (美国 Aldrich 公司), 甲醇 (天津化学试剂厂) 等均为分析纯。

1.2 介孔分子筛 MCM-41 的合成

以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 表面活性剂为模板剂在酸性条件下合成 MCM-41 介孔分子筛^[8]。将 5.0 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 超声溶于 188.0 mL 二次水中, 加入 62.0 mL 盐酸, 然后在搅拌下缓慢地逐滴加入正硅酸乙酯 (TEOS) 18.0 mL, 继续搅拌反应 2 h, 最后在室温静置老化 3 h。反应结束后, 产物用砂芯漏斗抽滤, 再用去离子水洗涤至中性, 室温干燥后转移至坩埚于 100 °C 真空干燥 12 h。然后在高温燃烧管式炉中焙烧脱膜, 具体为氮气保护下从室温以 1 °C/min 的速度升温至 550 °C, 再于此温度下空气中焙烧 6 h, 得到产物 MCM-41。

收稿日期: 2007-07-09; 修回日期: 2007-10-28

基金项目: 天水师范学院科学研究基金 (X3-01) 资助项目

联系人简介: 刘妍 (1977-), 女, 研究生, 讲师, 研究方向: 主要从事功能材料、分离科学等方面的研究。Email: liuyan197710@126.com

先将介孔分子筛 MCM-41 用 0.1 mol/L 的 HCl 室温浸泡活化 24h, 过滤、洗涤, 在 80 °C 下真空干燥 8h 备用。取 0.8g 活化后的介孔分子筛 MCM-41 于 250mL 圆底烧瓶中, 加入体积为 10mL 的甲苯 (新蒸) 和 10mL 的 ETTS, 超声 10min, 然后在油浴中 120 °C 下磁力搅拌回流 8h, 反应结束后, 用砂漏斗抽滤, 分别用 100mL 甲苯和 100mL 丙酮各洗涤三次, 除去未反应及机械吸附在介孔分子筛 MCM-41 孔道中的 ETTS, 再经过 120 °C 真空干燥 12h, 即得白色粉末产物 $C_2H_5-MCM-41$ 。

1.3 介孔涂层金属萃取头的制作

SPME 萃取装置由 1 μ L 微量注射器改装而成。将 1 μ L 微量注射器内芯不锈钢丝 (150 μ m ϕ) 用乙醇超声清洗 10min, 在 60 °C 干燥 15min。然后将本实验室合成的介孔复合材料 $C_2H_5-MCM-41$ 用高温环氧胶粘到金属丝上, 长度 1cm, 厚度 1 μ m, 先在 70 °C 预热 30min, 然后在氮气保护下 250 °C 下加热 5h 老化, 得到介孔涂层萃取头。萃取头涂层厚度用电子显微镜观测 (XSP-18B, 南京)。

1.4 萃取和解吸过程

新制萃取头用甲醇活化 60min, 在萃取瓶中放入 1cm 的磁转子, 所加样品为 10mL 浓度为 10 μ g $\cdot$ L⁻¹ 的芘, 用新制萃取头萃取。除特别说明外, 萃取过程的搅拌速度为 250r/min, 萃取时间了解吸时间分别为 10min 和 3min, 室温萃取; 解吸溶剂为体积比为 90/10 的甲醇-水溶液, 室温解吸。

1.5 HPLC 条件

用 KromasilC18 反相色谱柱 (4.6 $\times$ 150mm), 流动相为甲醇-水溶液 (体积比 90/10), 流速 0.9mL/min, 检测波长为 240nm。

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 和 $C_2H_5-MCM-41$ 产物的表征

图 1 为介孔分子筛 MCM-41 和介孔复合材料 $C_2H_5-MCM-41$ 的小角 X 射线衍射图谱 (SAXRD)。从图上可以清晰地看到 (100), (110), (200) 三个晶相峰, 显示它们的孔道都具有 P6mm 的六方晶相结构。图 1 中 MCM-41 中各峰的强度较图 $C_2H_5-MCM-41$ 中各相应峰的强度稍高, 表明功能化后, 乙基化试剂覆盖于孔道内壁, 对 MCM-41 的孔道有一定的破坏作用, 引起晶格缺陷有所增加, 但依然保持了原有的有序结构; 同时也说明偶联剂分子已经成功修饰了材料

孔道内表面。图 2 为介孔分子筛 MCM-41 和介孔复合材料 $C_2H_5-MCM-41$ 的红外谱图。图 2 中 1082cm⁻¹ 处的强吸收峰和 803cm⁻¹ 处的吸收峰是由于 MCM-41 骨架中的 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的, 456cm⁻¹ 处的吸收峰对应 Si-O-Si 键的弯曲振动; 956cm⁻¹ 处的尖峰是由端基 Si-OH 的对称伸缩振动引起的, 当键合了乙基后, 2946cm⁻¹, 1622cm⁻¹ 吸收峰处是由于 -CH₂- 的伸缩振动和弯曲振动引起的。比较图 2 中 MCM-41, $C_2H_5-MCM-41$, 可见 957cm⁻¹ 左右的振动峰的消失, 说明乙基已成功键合到介孔分子筛 MCM-41 的孔道内。

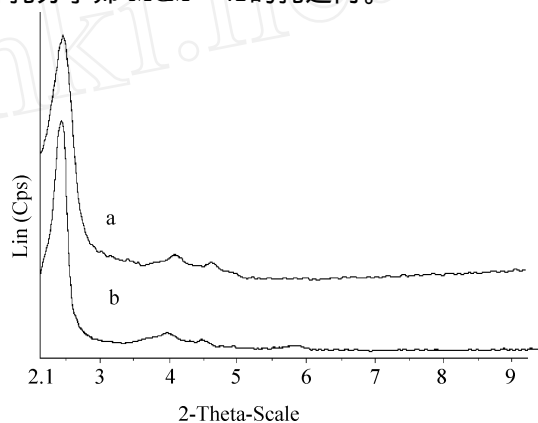


图 1 样品的 X 衍射图 (a: $C_2H_5-MCM-41$
b: MCM-41)

Fig 1 SAXRD patterns of samples

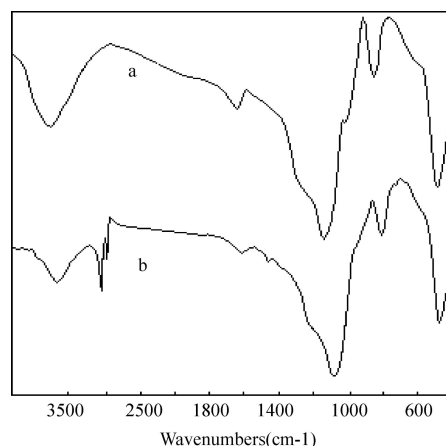


图 2 样品的红外光谱图

a: $C_2H_5-MCM-41$ b: MCM-41

Fig 2 FT-IR spectra of samples

由氮气吸附脱附实验, 通过采用 BET 和 BJH 公式计算出介孔分子筛 MCM-41 比表面积为 1028m²·g⁻¹, 孔容为 1.08cm³·g⁻¹, 而介孔复合材

料 $C_2H_5-MCM-41$ 的比表面积为 $762m^2 \cdot g^{-1}$, 孔容为 $0.92cm^3 \cdot g^{-1}$ 。改性后, 介孔材料的比表面积孔径和孔体积均缩小了, 进一步证明乙基基团修饰了材料孔道内表面。

利用元素分析评估了介孔材料样品中有机官能团的 C, H 的含量 (%) 分别为 9.302%, 1.613%, 说明介孔材料已成功键和乙基。利用电位滴定法^[13]评估分析介孔二氧化硅表面 Si-OH 的数量。由于介孔材料比表面积大, 未键合介孔二氧化硅表面 Si-OH/mmole 数量为 0.2418, 用 ETTS 作偶联剂对介孔二氧化硅表面进行改性后, 表面 Si-OH/mmole 数量下降为 0.0221, 对应应有 90.86% 的表面 Si-OH 与 ETTS 缩合而被覆盖, 使得 $C_2H_5-MCM-41$ 具有很强的疏水性。

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 萃取时间对芘萃取效率的影响 在解吸时间为 3min 情况下, 考察了萃取时间对芘萃取效率的影响 (图 3)。从图 3 看出在 10min - 120min 之内萃取时间越长, 萃取效率越高, 分析灵敏度也越高。综合考虑分析速度和分析灵敏度, 本文选择 30min 为萃取时间, 此时虽未达到 SPME 的平衡时间, 但根据 SPME 的非平衡理论, 只要严格控制萃取解吸时间、温度、搅拌速度和萃取头插入深度等操作条件, 分析物的萃取量与分析物在样品溶液中的初始浓度呈线性关系。

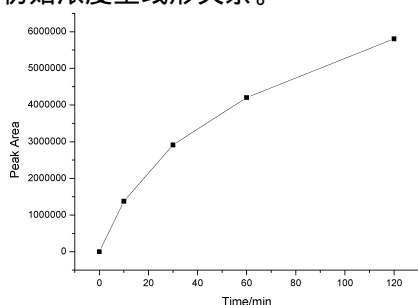


图 3 萃取时间对芘萃取效率的影响

Fig 3 Effect of extraction time on the efficiency of byrene

2.2.2 萃取温度对芘萃取效率的影响 温度对芘萃取效率的影响, 可以从两方面分析: 从热力学角度看, 由于该过程为吸热过程, 升高温度会减小分析物在萃取头涂层相和水相之间的萃取效率, 缩短平衡时间。从动力学角度看, 可以加快分析物从水相扩散到萃取头上的速度, 缩短平衡时间 (图 4)。图 4 表明, 温度从 18 升高到 45, 萃取效率随温度升高而增加, 温度从 45 升高到 60, 萃取效率随温度升高的趋势变得缓慢, 说明

快要达到萃取平衡。

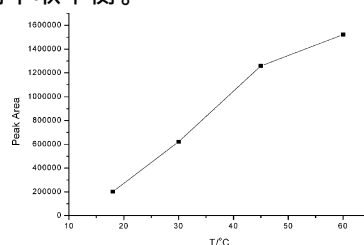


图 4 萃取温度对芘的萃取效率的影响

Fig 4 Effect of extraction temperation on the extraction efficiency of pyrene

这说明对于在萃取头涂层相与水相之间分配系数较大的芘来说, 热力学因素影响较小, 萃取效率主要受动力学因素影响。从图 4 还可以看出, 45 以后萃取量增加趋于缓慢, 所以实验中选取 45 为最佳萃取温度。

2.2.3 离子强度对芘萃取效率的影响 在本实验中, 分别加入质量浓度为 30, 50, 60g/L 氯化钠的芘的萃取液, 研究了离子强度对芘萃取效率的影响 (见图 5)。结果表明: 芘的萃取量随离子强度的增加而降低。这可能是由于体系对芘的萃取能力不及对氯化钠的萃取能力, 因此本文的实验条件选择不加盐。

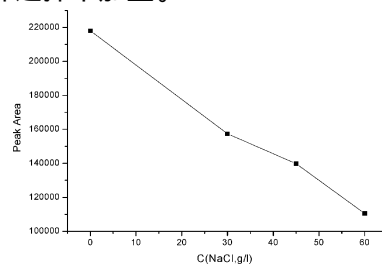


图 5 氯化钠含量对芘的萃取效率影响

Fig 5 Effect of NaCl concentration on the extraction efficiency of pyrene

2.2.4 搅拌速度对萃取效率的影响 通常情况下, 随着搅拌速度的加快, 溶液中溶质分子的扩散作用加快, 从而使萃取效率随之增加。在本实验中 (如图 6 所示), 在文中 (1.4) 的条件下, 在相对较低的搅拌速度时出现正效应, 而当搅拌速度超过 1000r/min 后, 萃取效率变化降低, 这可能是由于在电磁搅拌过程中, 流体的剪切作用加强, 使器壁附近的溶质分子扩散到涂层表面的过程受到影响, 从而在加快搅拌速度下反而引起萃取效率的下降。这种趋势在不同的温度下是一致的, 因而, 在不考虑其它条件下, 可以近似认为转速在 1000r/min 以上时, 在给定萃取时间下吸附已经达到平衡。本实验中搅拌速度选择 1000r/min。

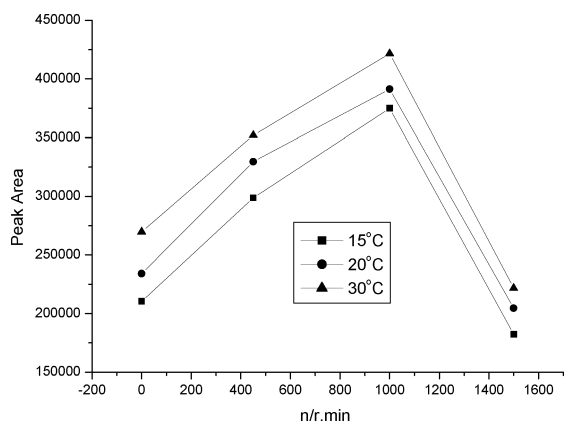


图 6 搅拌速度对芘萃取效率的影响
Fig 6 Effect of stirring rate on the extraction efficiency of pyrene

2.2.5 解吸时间对芘解吸效率的影响 解吸时间对芘的解吸效率影响见图 7,从图 7 中可以看出,从 0.5 min 到 3 min,随着解吸时间的增长,解吸量在增加,但从 3 min 到 5 min,增幅趋于缓和,可以说在 3 min 时已基本解吸完全。对于不同浓度的芘,这种趋势是相同的,这可能是因为新涂层材料具有高度有序的介孔结构,可以在短时间内,比较完全的解吸。所以本实验选取 5 min 作为解吸时间。

2.3 萃取的线性范围、检出限和精密度 将 10 μg L⁻¹ 的芘标准溶液在相同条件下平行

测定 5 次,相对标准偏差为 0.035%,色谱峰面积 (Y)对芘的质量浓度 (X, μg · L⁻¹) 的线性回归方程为 $Y = 31.45621 + 26351.5642X$,相关系数为 0.99989,线性范围为 0.15 ~ 150 μg · L⁻¹,检出限为 0.062 μg L⁻¹ (S/N = 3)。

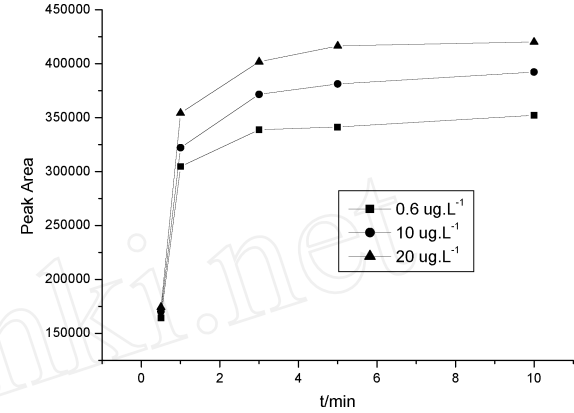


图 7 解吸时间对芘解吸效率的影响
Fig 7 Effect of desorption time on the extraction efficiency of pyrene

2.4 实际样品测定 在优化条件下,测定了甘肃天水麦积区雨水和麦积区渭河水中芘的含量。雨水和渭河水均先用定性滤纸过滤,然后用 0.45 μm 滤膜过滤。各取 10 mL 水样用介孔涂层萃取,平行测定 5 次,实际样品的分析结果见表 1。

表 1 实际水样分析结果 (n = 5)

Table1 The determination results of pyrene in water samples

Sample	original $\rho(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\rho(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $\rho(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $S_t/\%$
Rain	0.41	1.82	2.19	98.2%	3.2
River	0.92	1.82	2.40	96.4%	2.8

3 结论

本文报道了复合介孔材料 C₂H₅ - MCM - 41 的合成、表征,研究了该复合介孔材料作为 SPME

涂层材料时对芘的萃取性能。结果表明,涂层材料 C₂H₅ - MCM - 41 对环境水样中痕量芘等多环芳烃具有较高的萃取效率。将 SPME 与 HPLC 联用,可以方便地分析环境水样中痕量芘等多环芳烃。

参考文献:

[1] kresge C T, Leonowicz M E, Roth W I, et al Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid - crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359: 710 - 712

[2] 宋春敏, 阎子峰. 介孔分子筛研究新进展 [J]. *化学研究与应用*, 2004, 16 (5): 601 - 606

[3] 李丽, 薛屏. 介孔分子筛在生物酶固定化中的应用 [J], *化学研究与应用* 2005, 17 (3): 403 - 405

[4] Yean - Sang O, Zakaria R, Mohamed A R, et al Synthesis of composite material MCM - 41 / beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 274: 15 - 23

- [5] Kataoka H, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid - phase microextraction in food analysis[J]. *J chromatogr A*, 2000, 880: 35 - 62
- [6] Eisret R, Levsen K. Solid - phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water[J]. *J. Chromatogr A*, 1996, 733: 143 - 157.
- [7] Arthur C L, Pawliszyn. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. *J. Anal Chem.*, 1990, 62: 2145 - 2148
- [8] Hou J. G, Ma Q, Du X Z, et al. Inorganic/organic mesoporous silica as a novel fiber coating of solid - phase microextraction[J]. *Talanta*, 2004, 62: 241 - 246
- [9] Chen J, Pawliszyn J. B. Solid phase microextraction coupled to high - performance liquid chromatography[J]. *J. Anal Chem.*, 1995, 67(15): 2530 - 2533
- [10] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京, 高等教育出版, 1997, 318 - 328
- [11] Dai S, Burleigh M C, Shin Y, et al. Imprint coating: a novel synthesis of selective functionalized ordered mesoporous sorbents [J]. *J. Angew Chem. Int Ed*, 1999, 38(9): 1235 - 1239.
- [12] Juan F D, Hitzky E R. Selective functionalization of mesoporous silica J[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(6): 430 - 432
- [13] Khurana A L, Ho C T. Determination of surface silanols of silica gels and HPLC bonded phases [J]. *J. Liquid Chromatog.*, 1988, 11(5): 3205 - 3211.

Synthesis of composite mesoporous material C_2H_5 - MCM - 41 and application in determination of trace pyrene of environmental water samples

L IU Yan, YANG Fu - wei, ZHAO Su - rui, BA I B ing - feng, WANG Xiao - fang
(Tianshui biology and chemical college of normal university, Tianshui 74100, China)

Abstract: The composite mesoporous materials C_2H_5 - MCM - 41 are synthesized by multistep method, and its structure is characterized and evaluated. A solid - phase microextraction (SPME) method coupled to HPLC is proposed for the determination of trace pyrene with C_2H_5 - MCM - 41 mesoporous materials as the coating of extractor. Extraction time, extraction temperature, stirring rate, ionic strength, and desorption time had been optimized. The linear range is $0.15 \sim 150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, detection limit is $0.062 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$), whereas the RSD ($n = 5$) range is 0.035% , which suggests that the sample pretreatment method of SPME is fast, convenient, precise, sensitive and solvent - free.

Key words: mesoporous materials; C_2H_5 - MCM - 41; SPME; HPLC; pyrene

(责任编辑 罗娟)